



TITLE:

"Beilby Layer" に就て

AUTHOR(S):

萩原, 篤太郎

---

CITATION:

萩原, 篤太郎. "Beilby Layer" に就て. 物理化学の進歩 1935, 9(1-6): 57-72

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46016>

RIGHT:

## “Beilby Layer” に就て

萩原 篤太郎

金属製種々の作品又は器物は其表面を研磨することに依り、之を滑かに光澤ある外觀あるものに仕上げることが出来る。所謂此研磨操作は、通常先づ其表面上に在る數多の微細突起片を磨滅し、粗雑なる表層を磨削したる後、柔き極微の研磨粉を以て、之を更に摩擦して仕上げるを常とする。

研磨の程度非常に高きものは、光の反射甚だ強く、殆んど肉眼を以ては其組織を認むる事は出来ぬ。所謂特有の “wet lustre” として知らるる處である。一般に其仕上面上には顕微鏡に依れば、研磨に依り滑かに畦溝の如く見ゆる數多の搔痕を認むる事が出来る。

Sir G. T. Beilby<sup>1)</sup> は既に1921年顯微鏡に依り此研磨面の科學的研究を行ひ、研磨の程度甚だ高き状態に於て、其表面上には一つの流れを認め、其面上に存在する搔痕、小窩を被覆して薄膜の如く其上に擴がり、之に玻璃光澤を與へる事實を観察してゐる。此皮膜は etch に依り又容易に去除く事が出来、其皮膜の下部に在る數多の搔痕は再び原の如く之を認むる事が出来る。是れ即ち所謂 “Beilby Layer” として普く人の知る處で、一種の過冷液體の如くに見做されてゐるものである。

一般に個體或は液體の状態に於ける物體の界面には、其物體内部とは本質的に其構造及物理的性質を異にする界面層が存在し得る事は、吾々の常に経験する處である。又界面層の厚さの如きも多くの場合極めて薄いもので、化學的操作に依りて其物質的組成を分析するが如きは殆んど不可能の事に屬する。併し乍ら此種界面層に於ける物質的並に構造上の組成に關する知識は、洵に今日の化學に於ては根本的意味を有するものの一つであり、現在甚だ興味深い研究の一對象である事は、茲に新しく述べる迄もない處である。近年電子の廻折現象を應用する研究方法が頗みに指げ、益々有力なる解析方法として旺に利用せられる様になつて以來、其研究結果に就ても甚だ興味の多いものが尠くない。勿論此方法が種々の界面層の問題にも直ちに適用せられ、又着々有益なる成果が擧げられつゝある事も亦當然の事と云はねばならぬ。就中嘗て “Beilby Layer” として知られる、金属其他の單結晶又は多結晶より成る表面を純粹の機械的操作に依り研磨して生ずる加工面の性質を此電子廻折の新方法に依り研究して、之を當時既に Beilby が觀察假定したる界面に比較して見る事は甚だ面白い事でなければならぬ。それは一面現在の界面化學にも關聯して、其界面が固體物體の表面であり乍ら、而かも其處に一種の液體界面層を形成するかの如く看做され得る特殊の場合を示すからである。斯る加工面の光學的外觀の著しき變化は、又共に其化學的抵抗、硬度、其他多くの性質にも影響を伴ふものであつて、此等は果して單に其表面が高度に平滑となり其粗雑さを減少する故にのみ依るか、或は其金属の最上層たる界面層の構造の變化に起因するものなるかは甚だ重要な事柄である。

### I. 金属表面の研磨

R. C. French (1932及1933)<sup>2)3)</sup> は初め Cu, Ag, Au 及 Cr の多結晶金属面に就て種々の程度に研磨を施し、得られる夫々の界面層の各階程に於て、電子廻折の方法に依り、其結晶構造の變化を調べて見たのである。ベンゼンを減摩液として、先づ emery No. 0. 上に、更に No. 00., 000. 及 0000. を逐次其順序に従ひ之を使用し、最後に酸化クロミウム、或はベンガラを

柔鹿皮上加へて之を摩擦し最後の仕上げをなし、各行程に於ける種々の程度の研磨に就て、之を平行寫眞したのである。其結果に依れば界面層は其表面が未だ比較的粗雑なときは、夫々其金属に特有の多結晶環像 (Debye-Scherrer-環) を與へるけれども、界面の研磨に依り其表面が漸次平滑 (此用語は勿論肉眼的見掛けの場合である) になるに従ひ、其環像は次第に不鮮明に巾廣く diffuse となり、遂に高度研磨面に到りて、其金属環像とは異りたる別に新しき只だ二個の非常に diffuse な環が之に置換へられることとなる。

即ち各結晶界面より生ずる鋭き環像は、其表面が研磨されるに従て不明瞭にぼかされて來るのを確めたのである。此事實に就て大體次の二つの説明が可能と考へられるであらう。

I. 研磨の作用に依り大きな結晶が極めて微細な結晶に破壊されてゆくと考へる。X-線の場合には、環像の巾は結晶の大きさに關係するもので、其關係  $B = \frac{K\lambda}{D(\cos \theta_0/2)}$  は P. Scherrer<sup>4)</sup> に依りて與へられる處である。茲に B は環像の強度半分の巾、 $K = 2\left(\log \frac{2}{\pi}\right)^{1/2}$ 、D は結晶を立方體と假定し其稜の長さ、 $\theta_0$  は Bragg 角である。高速度電子の波長は X-線の波長  $\lambda$  に對比すべきもので、上式は電子の場合にも適用されるであらう。

II. 研磨の効果が非常に激しく、其結晶を無限に分割破壊してゆくものと考へれば、其研磨面は最早規則性無き、無秩序の状態に原子が配分された一つの集塊に過ぎない状態となるであらう。原子は最早結晶格子に於けるが如く均等に空間に位置する事はなく、二個の原子は只だ相互に接近して來て、兩者相接する迄に至つて、其處に一つの共通距離を得て來るであらう。原子は格子中の位置より夫々移動して、原子集團中には此極限の接近距離をとるものが増加して來るであらう。斯様な半規則性状態に在る瓦斯分子の電子廻折に就ては P. Ehrenfest<sup>5)</sup> (更に R. Wierl<sup>6)</sup> を参照) の有名な關係式がある。同種原子の場合には、

$$J = 2\psi^2 N \left(1 + \frac{\sin as}{as}\right). \dots\dots\dots (1)$$

$$s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}. \dots\dots\dots (2)$$

J は入射光に對し  $\theta$  なる角度を有する任意の方向に於ける廻折電子の強度、N は原子の總數、 $\psi$  は任意方向に於て原子に依て散亂せられたる波の振幅を表はす、 $\theta$  の單調函數 (即電子の Atom form factor)、a は二原子間の距離、 $\lambda$  は電子の波長である。此式 J は  $\psi$  を一定にとれば、 $as = 7.725, 14.066$ , 等に對して極大を生ずるもので、之は即ち乾板上に環像となり表はれて來るものである。

此等の點の考察に就ては後に述べる處であるが、兎に角、R. C. French の此實驗は G. T. Beilby の説をよく立證することの出来るものと考へられるのである。

而して此液層を一原子液体より成るものと考ふべきか、或は分子液体 (此場合には分子は恐らく實際の結晶物質の膠質微粒子であらう) と考ふべきかに就ては、大いに興味のある處である。即ち此 diffuse の環像が Ehrenfest のモデルに依る原子間の干涉に基いて起るものであるか、或は非常に微細なる微結晶 (膠質微粒子) より起り來る格子干涉であるかは、今簡單に之を結論することは出来ぬ。

French の試験したる金属 Cu, Ag, Au は凡て立方格子である。此等の場合に於て多結晶集合體に關する環像系は、主要なる二群より成立するものと考へられる。即 (111) 及 (200) 兩面より起る環像は相合して共に第一群を、(220) (311) 及 (222) よりは第二群を作るものと看做してよい。第三群として (331) (420) (422) (333) より成る群も亦考へられるけれ共、一般には前二者

に比較して甚だ微弱である。今此等の各群を形成する個々の各環像が夫々 diffuse になつてゆくものとすれば、吾々は其寫眞乾板上には單に二つの diffuse な環像を生ぜしむる事を豫期出来るのである。そこで上記の金属以外にも出来るだけ多くの金属に就き、例へば面心立方格子以外の、體心立方格子及立方格子に屬せざる試料に就ても廣く調べて見る事は、此場合甚だ緊要な事である。其後 H. Raether<sup>1)</sup> (1933), J. A. Darbyshire 及 K. R. Dixit<sup>2)</sup> (1933) 等に依り試験せられた金属は Bi, Sb, Sn, Zn, Te, Cd, Fe-a, Ni, Au, Ag, Pb, Wo, Cu, Cr, Se, Si 等であつて、別に非金属として NaCl, CaCO<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, PbS, C 等の單結晶面に就ても實驗せられてゐるのである。又其原子容の高き Ca, Ba, Sr 等に就ては、安定なる研磨面の生成に成功することが出来なかつた。茲に其實驗及結果に就て其概要を述べて見度い。

### 實驗方法及其結果

a) 装 置 電子廻折の實驗に使用されたる装置は、G. P. Thomson<sup>3)</sup> が最初反射實驗に考案したる電子カメラと同様のものであつて、其一例は瓦斯放電管の冷陰極より電子の細束 (直徑約 0.23 mm) を非常に小さき角度に於て試料の表面に照射し、電子入射方向に對し直角に寫眞乾板を裝置し、廻折電子を之に曝寫するのである。試料中の結晶格子平面の Spacing は次式によりて與へられる。

$$d = \frac{L \sqrt{150}}{x \sqrt{V}} \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

$d$  は格子平面の Spacing,  $L$  は試料と乾板との距離,  $x$  は乾板上入射點の中心より乾板上の點への距離,  $V$  は放電電壓である。

電子は其吸收甚だ強きため、其透過は只だ極めて薄き厚さのみに限られ、只だ界面層の最上層部のみに起た變化に就て觀測することが出来る。即ち之に高速度電子 (約 0.065 Å) を適用するとするも、若し其表面に殆んど相接觸に近く入射せしめ、表面に於ける吸收道程として比較的その多くをとれば、其透過層の深さは  $10^{-6} \sim 10^{-7}$  cm. 程度のものである。斯かる微細の程度は從來 X-線に依りても遙かに及ばなかつた處であり、此電子廻折は現在の所、此實驗の目的に唯一の良方法を供するものと云はねばならぬ。併し又反面、界面中の最も微量なる不純物の夾雜が、直ちに異なる結果を招來する虞れあるは一見自明の處にして、之により明確なる決定を結論せんためには周到なる數多の試験を必須とし、實驗の諸條件を種々に變更して充分の注意を要する事勿論である。

b) 研磨方法 試験せられたる金属の大部分は、主として多結晶性表面であるが、單結晶面に就ても亦研究が行はれてゐる。

研磨は最初最も粗らき emery No. 1 上に初まり、逐次 No. 0, No. 00, No. 000 の順序に之を使用し、最後に最も細密なる emery No. 0000 に依り研磨を進めてゆくもので、其間絶えずベンゼン、アルコール又は水を減摩液として濕潤の内に之を行ふのである。然る後之を更に種々の研磨粉を用ひて、清淨なる柔皮又は羊毛布上に輕き摩擦を続け、最後の仕上げをなし、高度の研磨状態に迄進めるのであつて、研磨粉として非常に微細なる膠狀の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SnO 等をベンゼン、アルコール又は水と共に用ふるのである。研磨面は其操作後ベンゼン、エーテル或は其他の溶媒を以て最も注意深く完全に洗滌して、脂分等の不純物の痕跡を充分除去するのである。

c) 實驗結果

60 (紹介)

(萩原) “Beilby Layer” に就て

Fig. I.—Fig. IV. は R. C. French<sup>2)</sup> (1933) が Cu に就て得た電子廻折圖を茲に再録したものである。

Fig. I. は No. 0000 迄の emery を用ひ滑かに研磨し、之を稀鹽酸中に etch し、純アルコールを以て完全に洗滌し、後電子廻折圖を撮たものである。圖に於て環像中處々に他より濃き環の部分認めるのである。試料が完全なる多結晶物質なれば、其環は凡て其弧線に沿ふて其濃度を一樣にすべきであるが、之に大なる單結晶粒が混在するが爲め、各環中に個々の點像の點在を認むるのである。而して Cu は面心立體格子であるから (111), (200), (220) 及 (311) 等の各面よりの反射が環像として、中心點より其順序に表れてゐる。

Fig. II. は Fig. I. と同一の etch されたる試料を、更に No. 000 及 No. 0000 によりて研磨し、更に之を柔皮上に市販の Blue Bell を用ひて摩擦し、アルコール中に能く洗滌し、廻折圖となしたものである。圖中 (111), (200), (220) 及 (311) 面の環像は巾廣くなり、其の鋭さを失てゐる。

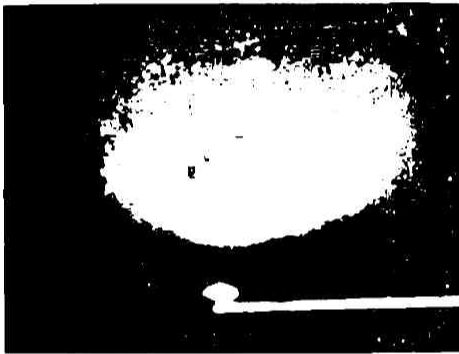


Fig. I.



Fig. II.

Fig. III. は etch したる Cu を No. 0000 上に研磨後、柔皮上に濕りたるペンガラを用ひて摩擦したもので、此廻折圖には (111) 及 (200) の兩環は一個の巾廣き環に融合し、又 (220) 及 (311) の兩環は別に他の同様な巾廣き環に合併せられてゐる。

Fig. IV. は三十分間傾瀉されたる emery の粉末を數回水中に洗滌し、二重紙上に之を注加

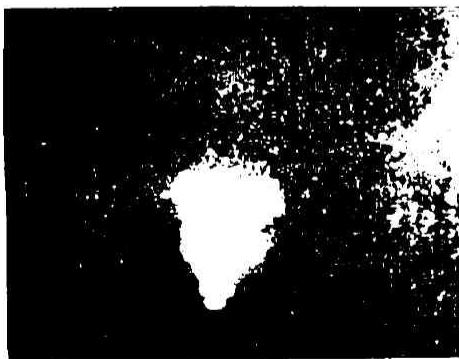


Fig. III.



Fig. IV.

し、大體の水分を蒸發後濕潤の狀態に之を保ち、特別微細な粒子の emery 紙を調製し、其上に豫め No. 0000 にて仕上げたる Cu 面を摩擦し、No. 0000 に依り生ぜる面上微細な搔痕が消

失する迄之を繼續する。試料はアルコール中に洗滌後廻折圖を撮るのである。圖中甚だ巾廣き環が只二個表はれてゐるのを認むることが出来る。内側の環の Spacing は  $2.26 \times 10^{-8}$  cm, 外側のものは  $1.22 \times 10^{-8}$  cm である。此廻折圖は同様の方法を反覆しても、又研磨粉として、ペンガラを使用しても全く同一の結果を常に再生する事が出来る。

Ag, Au 及 Fe- $\alpha$  に就ても全く Cu の場合と同様であつて、Ag 及 Au の研磨面の廻折圖には同様の二個の巾廣き環を確める事が出来る。

Cr に就ては其劈開面に沿ふての研磨も試験されてゐるが、此試料に就ても亦其結果は同様である。

Fig. V. は Ni が高度ならざる研磨を受けた場合の干渉像の光度計曲線である。

Fig. VI. は高度研磨の場合の光度計曲線を示すものである。

Fig. VII. は Cd が高度研磨に依り生ずる干渉像を再録したものである。



Fig. V.



Fig. VI.

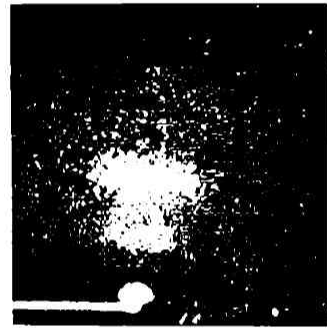


Fig. VII.

其後 H. Raether,<sup>7)</sup> J. A. Darbyshire 及 K. R. Dixit<sup>8)</sup> 等は非常に多くの金属に就て同様の實驗を反覆し、又同様の結果を確めてゐる。

何れの場合に於ても、即ち其界面層が尙相當の粗雜さを残してゐる間は、夫々の金属の Debye-Scherrer の環像が普通の鋭さに於て得られるのであるが、其強度は乾板上全般的に擴がれる地の濃度に比し弱いのである。其研磨が其より進めば干渉環は巾廣く、又地の散亂濃度に對し其強度を増加する。研磨が更に高度に進めば、新しく只だ二個の巾廣き干渉環のみより成る干渉像の出現により、試料格子の干渉環系は消散して去ふ。其格子平面距離として、大體 2.23 及 1.26 Å の數値が計算され、此數値は原の金属格子とは全然關係なく、又多くの異なる金属相互に就て餘り差異がない。

次に種々の金属に就て測定された、此二環像の格子平面間の Spacing  $\frac{d}{n}$  を挙げれば第一表の如きものである。此等は凡て直接 Bragg の式、 $n\lambda = 2d \sin \theta$ , より計算されたものである。

62 (紹介)

(萩原) "Beilby Layer" に就て

第 一 表  
二環像に對する  $\frac{d}{n}$  の數値  
(A) R. C. French の測定 <sup>3)</sup>

	Cu	Ag	Au	Cr	Fe
第一環	2.25	2.26	2.34	2.36	2.49
第二環	1.25	1.25	1.29	1.30	1.32
比	0.56	0.55	0.55	0.55	0.53

(B) J. A. Darbyshire 及 K. R. Dixit の測定 <sup>5)</sup>

	Bi.	Sb.	Zn.	Te.	Cd.	Au.	Ag.	Pb.	Mo.	Cu	Cr.	Se.	Si
第一環	2.24	2.25	2.40	2.30	2.37	2.34	2.27	2.40	2.38	2.28	2.24	2.00	2.56
第二環	1.25	1.24	1.28	1.25	1.23	1.29	1.23	1.31	1.27	1.26	1.23	1.54	1.38
比	0.56	0.55	0.53	0.54	0.54	0.55	0.54	0.55	0.53	0.55	0.55	0.53	0.54

(C) H. Raether の測定 <sup>7)</sup>

Ni.		Cu.	
研 磨	金屬粉(研磨せざるもの)	研 磨	金 屬 粉
2.23 Å	2.03 Å (111)	2.24 Å	2.08 Å (111)
	1.76 Å (200)		1.76 Å (200)
1.26 Å	1.24 Å (220)	1.25 Å	1.27 Å (220)
	1.035 Å (311) (222)		1.06 Å (311, 222)

Ag.		V 2A-鋼 (Fe-α)	
研 磨	金 屬 粉	研 磨	金 屬 粉 體心立方格子 a=2.88 Å
2.28 Å	2.36 Å (111)	2.25 Å	2.02 Å (110) st
	2.04 Å (200)		1.46 Å (200) s
1.24 Å	1.44 Å (220)	1.25 Å	1.18 Å (211) st
	1.20 Å (311, 222)		

赤 鐵 礦 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

研 磨	粉 末 (菱 面 體 晶 系)
2.20 Å	2.52 Å (110) mst
	2.22 Å (210) mst
1.28 Å	1.83 Å (220) s
	1.69 Å (321) mst
	1.46 Å (310, 211) st
	1.30 Å (422) ms
	及若干の微弱線

即ち上表に依り各金屬間の數値を比較して見れば、其一致は甚だ驚く可きものがある。研磨金屬界面層の構造に就て、略共通の或る構造を之に想像するに難くない處である。



以上は凡て研磨に當り emery の使用後、適當の微細研磨粉を之に適川することに依り、高度の研磨面に到達したのであるが、研磨粉の影響を慮り、之を使用する事なく、豫め充分に emery を掛けた界面に單に研磨鋼を以て、面上を軽く壓擦するか、又は之を錘打することに依り、之に同様の鏡の外観を與へる事が出来る。此處に用ひられる壓擦操作は、豫め emery に依り細かく研磨された面上を、清淨にして平滑なる研磨鋼を以て柔かく摩擦するのである。又錘打は只簡單に其上を打つのである。此操作に依り實驗せられたものは Ni, Cu, Ag, Au, Sn, Cd 及 Pb である。其結果は前述の研磨粉を使用した時の結果と同様、二個の巾廣き干涉環より成る、全く同様の干涉像を與へる事となり、異なる種々の金屬に就て何れも差異少き半徑を有し、研磨粉を用いた界面のものと又一致する。又 Ni, Cu, Ag の或場合には、干涉環中に非常に微弱なる纖維構造の痕跡をも認められてゐる。求められた數値を列舉すれば次の如し。

第 二 表  
H. Raether の測定<sup>7)</sup>

Ni.			Cu.		Ag.	
研 磨	壓 擦	錘 打	研 磨	壓 擦	研 磨	壓 擦
2.23 Å	2.20 Å	2.24 Å	2.24 Å	2.23 Å	2.28 Å	2.28 Å
1.26 Å	1.27 Å	1.25 Å	1.25 Å	1.26 Å	1.24 Å	1.24 Å

Au.	Cd.
壓 擦	
2.32 Å	2.32 Å
1.29 Å	1.28 Å

以上述べた結果を廣く其一般に就て結論する爲めには、尙其際用ひられた研磨劑、其方法の影響等に周到なる吟味を必要とすることは一見自明の事であり、何れの研究者も此點には極めて慎重、細心の注意を拂てゐる様である。元來此研磨の效果に關する實驗結果は一見甚だ意外な處であり、又それだけ重要な意味を有するものである。此等實驗が電子廻折の新方法に依り、異なる研究者に依り異常に行はれて以來、時日は未だ甚だ淺く、其經過も未だ茲數年を出でない有様である。兎も角此方面の研究は、尙今後實驗の將來と共に多少の修正を要する箇所を生づるやも知れないけれ共、現状迄の發展經過に徴すれば甚だしく興味の深きものが多い。

例へば用ひられた研磨劑が金屬面上に極端に微細な粒子となり膠着し、試料の干涉像に混入し、其結果生づる巾廣き干涉像を豫期する事が出来る。事實多くの實驗に徴しても、操作方法の如何に依り容易に之を實證する事が出来る。研磨に當りベンゼン、アルコール等を減摩液として濕潤の狀態に於て之を操作することは、此意味に於て絶體に必要な事である。又仕上面の洗滌も最も大切な操作の一つである。然かも前掲の壓擦及錘打を行ひたる界面の結果は、此研磨粉の影響に對して生づる異論への反證として、一つの貴重なる證明を供するものでなければならぬ。其他仕上界面層中の脂分、瓦斯の皮膜、或は特別の指向性等にもその原因を求むる事が可能であるが、此等に對しても凡て夫々、數々の實驗が重ねられ其反證があげられてゐる。異なる觀測者、異なる裝置によりても等しく廻折結果は同様に再生せられるので、現在の所、此現象は研磨面を形成する各元素の原子に起因するものと思ふべきものであらう。

d) 高度研磨面の加熱及 Etching 例へば二個の巾廣き環像を示す高度研磨の金鏡を電氣爐中



に緩慢に加熱し、(40分間に  $570^{\circ}$ — $640^{\circ}$  C) 後之を冷水中に投入する。試料面は尚鏡狀を保てゐるが、加熱の爲め大きい結晶の生成に依り面上に若干の弱き輝光點を認める。其廻折圖に於て以前の二個の巾廣き環は(111), (200), (220)及(311)の環像に分散され、尚其上に大きい結晶に依る細長い點像が表はれて来る。而して金以外の環像は全然之を見出す事が出来ぬ。更に再び之を研磨すれば、容易に二個の巾廣き環像がえられる。銀鏡に就ても又之と同様である。

次に高度研磨の金鏡を20秒間王水中に etch すれば、擴大鏡に依りては別に外觀に變化を認め難いけれ共、其廻折圖にては巾廣き二環は其強度を減じ、別に他の巾廣き環像が表はれて来る。更に一分間之れより餘計に etch を増せば、尚其外觀には變化は無いけれ共、其廻折圖には第一環は微弱作ら(111)及(200)に分解され、第二環は(220)及(311)に完全に分散置換されてゐのを知る。更に之に $3\frac{1}{2}$ 分間の etch を加へれば、正常の(111), (200), (220)及(311)は鮮明に表はれて来る。即ち此 etch の作用を増加するに従て、環の分散が明瞭になる事實は、表面より多少の深さにある結晶は、表面の研磨に依る機械的操作により、其大きさを微細にしてゐる事を知るのである。

e) 金屬單結晶の研磨 Cu の單結晶面を先づ調整し、之を emery No.0000 上にベンゼンを減摩液として、充分摩擦したのに、其廻折圖には普通の(110), (200), (220)及(311)環が鋭く明瞭に得られ、研磨前明瞭に認められる最初の單結晶面に特有の單點像は之を見る事が出来ない。即ち單結晶面は此 emery 上機械的操作に依り、多結晶群に破壊せられて了たのである。此試料を etch し、後柔皮上に純アルコール及水と共に一定方向に摩擦して、之を吟味するに又(110), (200), (220)及(311)が鮮明に認められる。更に之に再び etch 及研磨を繰返せば、其圖は最初の單結晶面と同様の單點像と同時に點像を通る弧の一部と、弱き巾廣き一つの環が表はれるのを見る。即 Cu の單結晶の此研磨小面積部は柔軟なるが爲め、研磨操作の壓力動搖に耐え得ないかの如くに見える。試料單結晶塊より單結晶の細片が操作中に振ち取られ破壊せられる結果、其表面は二個の巾廣き環を有する干涉圖に相當する状態になる迄に多結晶層となるのであらう。

上述は Cu. を一例としたのであるが、他の金屬(Cr, Bi.....)單結晶に就ても多く之と同様の事實が確かめられてゐる。此等の場合には、同時に操作に依り引起さる雙晶に依る cross-grating を明瞭に観る事が出来る。

### 實驗結果の考察

研磨界面層に關する以上の實驗結果に基いて、茲に其結論に就て考察を試みてみ度いと思ふ。

(A) 比較的高度ならざる研磨金屬界面に就ては大體次の如く考へられるであらう。

即ち粗雜なる表面に於て粉末干涉を生づる事實は、其表面に平行に近く、之を掠めて入射する電子線が結晶の充分薄く且突起する尖端に依て散光せらるる結果であると考へる。之を更に微細に研磨する事に依り其尖頭の高さは低められ、従て環像の巾を擴げるに至ると考へられるのである。此結晶尖端の考へは G. P. Thomson.<sup>(10)</sup> F. Kirchner<sup>(11)</sup> が實驗により考へる處で、茲には次の如き根據に基くものである。

(i) ガラス板及新鮮なる雲母劈開面上に、真空中蒸發に依り金の薄層を作る。ガラス下敷上の金薄層より起る電子反射の寫眞には、強く巾を擴げられた干涉環<sup>(12)</sup>を生づるのであるが、雲母上の金薄層よりは更に其より巾廣き diffuse な(111, 200)及(220, 311, 222)に相當する環像<sup>(12)</sup>を表はす。且又此に反してガラス板上の金薄層は、透過光に依り、比較的鋭き環像を

生づるので、金の結晶は薄層の平面に沿て充分の擴りを有する事が考へられる。然かも結晶の高さに就ては、其反射像が纖維構造を示さぬ點より、其薄層面に於ける擴がりと共に甚だしき懸隔を持たないものと考へる。然かも反射像は結晶尖端の高さが僅小なる事を示すのであるから、粗雑なるガラス板上に於ては、金の微結晶は平滑なる雲母面上に於けるよりも電子線に對し、より多くの微細尖端を與へるものと解釋するのである。即ち此實驗に依り、下層となる面の粗雑の程度が蒸發に依て生づる金薄層に迄も印象せられ、從て其干涉の鋭さに影響を及す證明を見る事が出来る。

(ii) 次に研磨の方向に平行に電子照射を行て得られる干涉像には、此方向に直角に行て得られる Debye-Scherrer-環以外に、其全體の地が遙かに強く其濃度を増して來る事である。研磨が或方向に行はれるに當り、搔痕及尖縁は主として此方向に平行して生づるのであるから、此方向に直角に照射される場合には、其高い尖頭或は隆起はそれより深くに横はる表面凹部を被覆し、從て平行照射の場合に比し散亂強度を減小する結果となる。

(iii) Fig. V. (Ni の高度ならざる研磨面に依る干涉像の光度計曲線) 及 Fig. VI. (高度研磨面に依る干涉像の光度計曲線) に就て見るに、前者の地の濃度は小さき角度に於ては其強度弱く、それより角度の増加と共に上昇して殆んど一定の値に迄到達し、此處にて數個の小さき干涉極大により中斷されてゐる。即ち此曲線は透過照射に依り得られる干涉像及 Fig. VI. の兩者に比較して本質的に相違してゐる。然るに Fig. VI. に於ては一見 Fig. V. とは反對に、角度の増加と共に其強度の降下は非常に急激である。

即ち小さき角度に於ては、尖縁或は尖端は散亂光を遮斷せんとするのであるから、其蔭の位置に相當する干涉環は乾板に最も近き金屬片の部分に於て起るべきもので、其處にては電子線が丁度微細尖端に當り、其直後再び吸収を受ける事はないのであらう。即ち Fig. V. に就て (111) 及 (200) が其強度弱きのも此理由に由て、其角度が甚だ小なる爲めに歸する事が出来る。然るに角度が大きくなるに從て、此に反し、段々尖端が多く見える様になり、之に特有の強度も、又附屬せざるものも共に急に其強さを増大するであらう。即ち散亂線の角度に對する相關性は此増加に伴ふて、全體として殆んど一定の強度に達するであらう。

次に研磨に依り其表面が平滑になれば、diffuse な散亂線の大部分は、其遮斷が非常に僅少となる爲め、Primärfleck 附近に近寄る事となり、其角度の強い相關性の爲め外側に向て急速に減少する事となる。

而して今表面が更に尚粗雑であるなれば、散光する表面の全體は遮斷され、且其尖端の厚さが大きくなる爲め、電子に對し夫々散光される機會が減少して來る。此理由に依り事實粗雑面にて、充分強度ある干涉圖を得ん爲めには、其照射時間の多くを必要とするのである。

即ち大體上述の理由に基き、Kirchner,<sup>11)</sup> Raether 等は表面の結晶尖端を根本に假定し、其表面が平滑になるに伴ふて、環像が中廣く diffuse になるものと考へるのであるが、同時に又面上の結晶粒子の大きさの分割減少に依る影響をも、重要なる要素として考へなければならぬ。

(B) 高度に研磨されたる金屬界面層の干涉現象の意味に就ては甚だ興味のあるものがある。

即ち實驗に依り観測せられた高度研磨面の二個の中廣き環像に對し、其界面層が一原子液體であるか或は單に非常に微細に分散された膠質層であるかと云ふ事は、之を能く考察して見なければならぬ問題である。

筈きに F. Kirchner<sup>12)</sup> は Ag, Au 等の干涉像は、微結晶が其表面尖端を減縮され、分割される事に依り、其分解能を減小し、其結果各々の金屬格子の最も強い干涉が相互に融合して生づ

るものであると考へたのである。然し乍ら其後一般多くの金属に就て此説明は不合理多く餘り満足なものではない。即ち干渉が金属格子に依て普通に起されうるよりも、遙かに小さな角度に於て起て来るのである。それは次表に示す一例により見る事が出来る。

第 三 表  
Ni.

研 磨	金 属 格 子	微 粒 子 状 粉 末
2.23 Å		
1.26	2.03 Å 1.76	} 1.9—2.0 Å
	1.24 1.02	
		} 1.14 Å

即ち此金属に就て其加工格子の dimension が普通の結晶格子に比し、他の金属と異りて、變化する事を假定するのは、上述の加工面の凡ての干渉像が皆同様である處から之を容認する事が困難である。更に高度研磨の兩干渉環の半径の比  $\frac{r_2}{r_1}$  の數値を對照して見れば、凡ての金属に就て其値が良く一致してゐるのである。(第一表 (A) 及 (B); 第四表参照)。金属界面層の構造に共通のもののあるのを考へる所以である。

第 四 表

金 属	$\frac{r_2}{r_1}$	金 属	$\frac{r_2}{r_1}$
Fe—α	0.55	Ag	0.54
Ni	0.56	Cd	0.55
Cu	0.56	Au	0.56

此巾廣き二個の diffuse な環像は又 Bi, Sb, Te 等に就ても同様に觀測せられる處で、之又一原子液體の見地に有力な支持を與へる所以である。即ち此等の金属の普通の多結晶環像が、單に研磨に依り其微粒子の大きさの分割を生じ極微粒子生成に伴ひて歪めるものとすれば、それは面心立體元素の場合の如く、最早單に二個の diffuse 環にその夫々が融合する事は出来ないであらう。同様の事は又體心立方格子體に屬する Mo, Cr の如きにも云はれるであらう。即ち此場合には環像は均等に配分され、明瞭に二つの群に分界される事はないであらう。

斯様にして、機械的操作に依り構造が完全に破壊され、其原子は界面層に於て一原子液體に於けるが如く、緊密接近の距離を保て相互に緊縛せられてゐるのではない。

液體の X-線廻折像が巾廣き干渉環像より成てゐる事は、既によく知られた處である。即ち液體の原子は完全な無秩序に配分されてゐるのではなく、其相互は緊密なる緊接の状態に在て、只だ僅かな游隙の内に運動しうるに過ぎぬ。其原子の平均距離は之を散亂週期と考へる事が出来る。故に其に依て現はれて来る位相の關係は、一定の原子分布の状態の下に廻折極大及極小

を有する所の干渉像として、之を與へるに至るのである。

(i) そこで今同一の考察を此現在の結果に適用し、其原子分布に對し、J. A. Prins<sup>(1)</sup> の如く球の立方及六方最密格子の組合せを假定するとすれば、其干渉強度の消長は Fig. VIII. に圖示される如くである。其極大は、 $(as)_1=8.0$ ; 及  $(as)_2=14.4$  の場所に現はれて来る。但し此場合には Atom

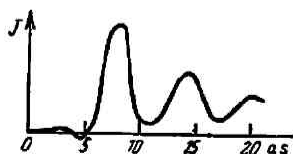


Fig. VIII.

form factor, を無視したる値である。(1) 及 (2) 式に於ける如く、茲に  $a$  は二原子間の距離、 $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d}$  である。故に  $(as)_1 / (as)_2$  の比は 0.55 となるのである。今 H. Raether の観測した  $d$  より、夫々  $a_1$  及  $a_2$  を計算すれば次表が得られる。 $(a_1 = \frac{8.0}{2\pi} \cdot d_1 = 1.27 \cdot d_1; a_2 = 2.28 \cdot d_2)$  尚表中には比較の爲め、X-線の格子測定値よりの原子半径の二倍 ( $2r$ )<sup>14)</sup> を附記する。

第 五 表

	Fe	Ni	Cu	Ag	Cd	Au
Z	26	28	29	47	48	79
$a(\text{\AA})$	2.85 $\text{\AA}$	2.85 $\text{\AA}$	2.84 $\text{\AA}$	2.84 $\text{\AA}$	2.95 $\text{\AA}$	2.94 $\text{\AA}$
$2r(\text{\AA})$	2.85 $\text{\AA}$	2.88 $\text{\AA}$	2.86 $\text{\AA}$	2.91 $\text{\AA}$	2.94 $\text{\AA}$	2.96 $\text{\AA}$
$r_1/r_2$ (計算値: 0.55)	0.55	0.56	0.56	0.54	0.55	0.56

即ち兩干渉極大より計算されたる原子間距離は、相互に甚だ満足なる一致を示してゐる。即ち兩干渉環を一原子液體の干渉と見る考へは、良く支持される事が出来る。此表の數値は H. Raether に依るものであるが、其原子間距離は原子半径の二倍( $2r$ )よりは大きであつて、Raether は結晶狀態の密度が液體のそれより大きいと云ふ理由で此結果を認めてゐる。又原子番號  $Z$  の増加と共に距離  $a$  の増加する、 $Z$  の相關性の關係も茲には差程著しいものではない。此等の金屬元素は凡て皆 Lothar Meyer の原子容曲線の最低の略々同じ高さに位するからである。

(ii) Darbyshire 及 Dixit<sup>9)</sup> が更に多くの金屬元素に就て同様吟味した處に依れば、其著しき結論として、或場合には、其最密距離が明かに實際の結晶格子に於ける距離に相當するよりも僅小となる事である。

Ehrenfest の式(1)は嚴密には只二原子瓦斯に適用さるべきものである。併し乍ら液體の廻折を更に緩密に吟味する事に依り、此式は此場合非常によき近似式となるのである。強度  $J$  は  $\phi$  を一定とすると、 $(as)_1 = 7.72$  ; 及  $(as)_2 = 14.06$  に於て極大値を得るのであるが、角度の増加に依る原子の散亂能の減少を考慮に入れれば、 $(as)_1 = 7.00$  ;  $(as)_2 = 13.00$  に於て極大値が得られる。併し嚴密には、此は夫々の各元素に就て ' $\phi$ '-曲線の實際の形に従ふ可きものである。今  $\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$  , なれば(2)式により、測定値  $\frac{d}{n}$  と原子間距離  $a$  との間には、次の簡單なる關係が成立するであらう。

(i) ' $\phi$ '-曲線を考慮せざれば:

第一極大      第二極大

$$\frac{d}{n} = 0.81 \cdot a, \quad \frac{d}{n} = 0.45 \cdot a.$$

(ii) ' $\phi$ '-曲線を考慮すれば:

第一極大      第二極大

$$\frac{d}{n} = 0.89 \cdot a, \quad \frac{d}{n} = 0.48 \cdot a.$$

即ち此等の數字より ' $\phi$ '-曲線の效果は、極大を各場合に於て内側に偏らす事を知るであらう。

併し二原子瓦斯の式(1)は現在の問題に適用する時、尙充分嚴密であると云ふ事は出来ないのであつて、其極大峯も寧ろ式の示すよりも遙に鋭いのである。依て Darbyshire 及 Dixit は實際に實測したる廻折環の平均巾を基礎として、詳細なる計算を行ひ最も適當の數値として次の數字を用いた。

$$\text{第一極大に對し: } \frac{d}{n} = 0.85 \cdot a, \text{ 或は } a = 1.18 \cdot \frac{d}{n} \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{第二極大に對し: } \frac{d}{n} = 0.47 \cdot a, \text{ 或は } a = 2.13 \cdot \frac{d}{n} \dots\dots\dots (4)$$

此に依て巾廣き環像の測定値より原子間距離  $a$  を求めたのである。

次に研磨層に於ける原子を液體中に於けるが如く、緊密の状態にあるとすると、原子間の距離  $b$  に對し、簡單なる W. H. Keesom 及 J. de Smedt<sup>13)</sup> の關係式がある。即ち

$$b = 1.33 \sqrt[3]{\frac{A}{D}} \quad \dots \dots \dots (5)$$

$A$  は原子量、 $D$  は液體の密度であるから、 $\frac{A}{D}$  は普通の意味の原子容に外ならぬ。熔融金屬の密度は一般に固體のそれと餘り差異がない。故に  $b$  を計算の爲め、此關係式に固體の普通密度を用ふる事が出来る。然らばそれは固體に於ける原子間距離と同一の距離を有する原子より成る液體層に於て豫期せられる原子間距離を與へる事となる。此は熔融状態にある金屬に就ては非常に事實に近いものである。

斯くして第一表(B)に實驗された金屬の凡てに就て計算された  $b$  を第六表の第一欄に、(3)に依る  $a$  の實測値を第二欄に、X-線研究に依り求められたる原子間距離を第三欄に、比較列舉すれば次の如くなる。

第 六 表

	$b = 1.33 \sqrt[3]{\frac{A}{D}}$	$a = 1.18 \frac{d}{n}$	X-線原子間距離	
Bi .....	3.66	2.64	(i) 3.11	(ii) 3.47
Sb .....	3.45	2.66	(i) 2.87	(ii) 3.37
Zn .....	2.77	2.83	(i) 2.65	(ii) 2.90
Te .....	3.62	2.72	(i) 2.86	(ii) 3.74
Cd .....	3.09	2.79	(i) 2.96	(ii) 3.28
Au .....	2.86	2.75	2.86	
Ag .....	2.87	2.68	2.88	
Pb .....	3.48	2.83	3.50	
Mo .....	2.80	2.82	2.72	
Cu .....	2.55	2.70	2.54	
Cr .....	2.55	2.64	2.46	
Se .....	3.36	3.42	(i) 2.32	(ii) 3.46
Si .....	3.05	3.03	(i) 2.35	(ii) 3.83

即ち此  $a$  及  $b$  なる二列の數値は、若し研磨層が實際普通の固體結晶或は普通の熔融金屬に於けると同様、正規の dimension の原子より構成せられる過冷液體であるならば、兩者全く相等しき値を保つ可き筈である。而して第一欄の Keesom 式(5)に依る  $b$  の値は、第三欄の X-線に依る原子間距離に非常によく相對してゐるのは甚だ興味深い。

第二欄の  $a$  の數値は Se 及 Si の場合を除けば、殆んど全て恒數に近い。又  $b$  が一見速い週期的變化を爲してゐるのは甚だ面白い事で、此は勿論原子容曲線の週期的搖動に正確に作うてゐる。Zn, Cu, Ag, Cr, An, Mo, は凡て曲線の最低位に近く、Cd 及 Si は少しく上がり、Sb, Pb, Te, Sb, Bi は尙少しく高き位置に在る。從て更に Darbyshire 及 Dixit は Ca, Ba, Sr の如き大きな原子容の金屬に就て、之を試みたのであるが、安定なる研磨面を得るに成功しなかつたのであつて、此等は非常に酸化し易く、其目的を達する事が出来なかつた。即ち曲線の最低部より高くに在る原子容の原子は、凡て研磨により崩壊するかの如くに見える。故に大體に於て、原子容曲線の最低位附近に相當する非常に小さな原子の液體層を構成する様に考へられ、特

別に高い密度の液體を構成する事となる。恐らく此は高度の研磨面が研磨を受けない面に比し、酸化し難い理由になるであらう。

次に今一つ非常に面白い事實が Se 及 Si の場合に見られるのであつて、それは此兩者は今迄の他の元素に反し、非常に強い電氣的不導體である事である。第六表中 Se 及 Si の a 及 b は其兩者良く一致するが、其 a の數値は相互に甚だしく差異があり、又其以外の導體元素の有する殆んど恆數に近い數値とも相異なるのである。

即ち Se 及 Si の場合には、其表面が研磨されても、原子半径は縮小する事はなく、正規の原子間距離を其儘保つ事になる。今此 Se 及 Si と他の導體との此點に於ける差異を、若し不導體及導體間の或特殊の相違と見る事が出来れば、此は正に外輪軌道の電子に關聯して興味ある意味を有す可きである。

原子容は原子番號と共に週期的に変化するのであるが、T. W. Bridgman 及 Richards<sup>16)</sup> に依れば、固體元素の壓縮率も同様に週期的に変化をするのである。此類似的週期的變化に依り壓縮状態にある原子容は、或條件の下に於て、それが正規の原子容曲線上に在るよりも、其相互が接近する事が推察せられる。此結果は、恐らく或程度迄現在の場合に適合して來るであらう。即ち研磨操作後と雖、勿論其表面原子は絶えず強力なる壓力の作用を受けてゐるであらうから、恐らく研磨の操作は大體に於て Bridgman の行た壓縮の状态に類似する事にならう。併し各原子半径の收縮の理由に就ては其説明が判然してゐない。

(iii) 何れにしても以上の實測の結果を以てすれば、金屬の研磨面に於ける原子配列の様子は其金屬が液體の状態に於ける原子配列の有様と同一ではありえない様である。最後に 其一例を Sb. にとりて、其兩者の著しい差異を明瞭に見てみ度い。

Sb. を岩鹽面上に凝結せしめて得られる薄層は結晶性であり、其廻折圖より求められる格子平面間距離は既知の數値と全く一致する。更に Sb. を硝酸纖維素上に非常に薄く之を凝結せしむれば、J. A. Prins<sup>17)</sup> の實驗に依り、Sb. の無定形變態(Keesom 式に従ふ様な最密状態)にも相當すべき diffuse な干渉環像が得られる。而して高度の研磨を施したる Sb 面よりは、又之と異なる diffuse な環像が得られる。此三者の格子平面間距離 d を Bragg 式に依り計算し、之を互に比較すれば次表の如きもので、一見直ちに此等は明かに其距離を異にする。

第 七 表  
Sb.

結 晶	2.70 st	2.12 st	1.46 schw	1.22 st
無 定 形	2.99 st	1.94 m	1.47 schw	1.26 sschw
研 磨	2.25 schw	1.24 sschw		

以上今迄述べ來た處に従ひ、要するに金屬の界面層大約  $10^{-6}$  乃至  $10^{-7}$  の厚さの層は其研磨操作に依り、其加工の壓力を受けて流動し初め、即ち其處に 'Beilby Layer' の成立を正に認める事が出来る。即ち面上微結晶は只だ極く僅少なる Elementarzelle に相當する Dimension に迄分割され、各々互に壓し合ひ、遂には其金屬原子は相互に最密緊密の状態をとるに至て、夫々或平均原子間距離を保て存立する事となり、一原子液體に近き構造を形成し得るものと説明されるのである。



W. Boas 及 E. Schmid<sup>18)</sup> は X-線を用ひて亦此研磨面を研究してゐるのであるが、此に依れば其單結晶面は研磨の影響に依りて歪められ、又多結晶性面に移て来る。併し此場合、中廣き環像を見出してはゐない。而して X-線は透過の能力甚だ強力であつて、其表面に於て生ずる廻折は、其より下層に在る部分より来る廻折に比較して僅小である可きは當然であり、此場合下層の部分迄完全に破壊せられざる限り、それより生ずる廻折は界面層より生ずる廻折を打消して了ふ譯である。

## II. G. I. Finch. 及他の實驗

A) G. I. Finch 及共同研究者の實驗 G. I. Finch, A. G. Quarrell 及 J. S. Roebuch<sup>19)</sup> (1934) は ‘Beilby Layer’ の存在及研磨に依り其生成する事實に關し、極めて巧なる實驗に依り、之を直接實驗的に證明する事が出来た。

電子カメラ中に於て種々の金屬を、他の金屬の研磨面及 etch 面上に蒸發凝結せしめ、同時に其直後より起る電子廻折現象の發展經過に就て、發光板を以て觀察するものである。此際眞空中にて蒸發凝結に用ひられた金屬は Zn, Pb, Ag, Sn であつて、此等は Cu, Fe, Zn, Pb, Au の各々高度に研磨された面及其 etch 面上に凝結されるのである。

先づ Cu 面を研磨し、後 etch したる結晶性面上に、電子カメラ中 Zn を蒸發凝結し、此を檢査すれば、Zn の廻折像を得る事は當然の事で、尙  $1\frac{1}{2}$  時間又は其以上の後に於ても、廻折像には何ら變化がないのも勿論である。然るに今 Cu の高度研磨面上に再び Zn を凝結せしむれば、普通の Zn 構造を表はす美麗なる廻折像 (Fig. IX.-1) は其直後に在りては、之を認

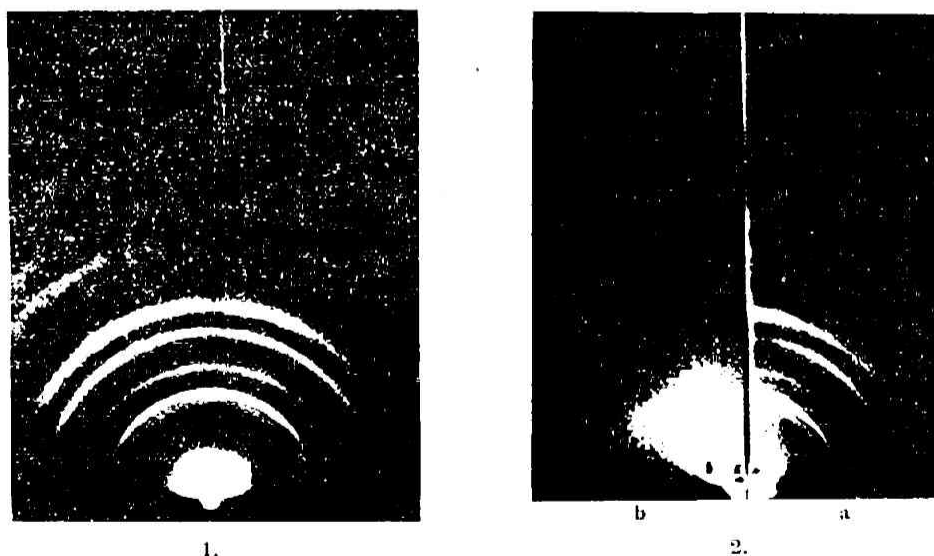


Fig. IX.

むる事が出来るが、同時に其圖は褪色を初め、約十秒後には最早其痕跡をも見る事は出来ぬ。即ち蒸發凝結に依て面上に生ずる Zn の結晶は、丁度雪片を水中に投入したるが如く速かに其研磨層中に溶解して行くかの如くである。

此實驗を更に繰返し反覆し、全部で十二回、Zn の累次沈澱を連續させる時は、最後の場合を除き、各都度毎に凝結初期の明瞭なる廻折圖は消失して、其回數を逐次累ぬるに従て、消失



する速さの割合を減少する。例へば第十一回目の圖に於ては、凝結後、像は四分にして尙僅かに残り、五分後には完全に消失する。最後の十二回目にては四時間後も尙變化が無い。即ち茲に吾々は恰も結晶が溶媒中に飽和したかの如き状態を見る事が出来る。

此廻折圖の褪色する時間は、蒸發凝結させる金屬の量及研磨の状態に關聯するもので、Fig. IX.-2. は Zn を研磨 Cu 面上に最初沈堆してより三秒間に完全に Zn-圖が消失したる場合に、共間二個の寫眞を撮りえたものを示す。Fig. IX.-2-a. は Zn の沈堆後一秒；Fig. IX.-2-b. は三秒後の撮影である。此等に依れば、廻折圖の褪色は其環像の巾を餘り擴ぐる事なく進行経過するのを見る。從て此事實は凝結した結晶の浸蝕は、下層部の研磨面に接觸せる面部に限られてゐる様である。

尙茲に面白い事は Cu の etch 面上に沈堆したる Zn の薄膜は、濾紙を以て軽く摩擦するも容易に之を取除く事が出来るけれ共、Cu の研磨面中へ沈堆溶解したる Zn は非常に強く固着して、眞鍮色を爲し、磨滅してはなければ容易に之を除去する事は出来ぬ。

B) E. Rupp の實驗 E. Rupp.<sup>20)</sup> は又此研磨面の問題に關聯して其電氣傳導の實驗を簡単に試みてゐる。

金屬は其液狀金屬と共に電氣導體である。今電子廻折に依り diffuse な廻折環像を得られる程度的高度研磨の銅面二個を相對し重ね合せたる上、之に 220 V. の直流電流を通ずる時は、此研磨面は電氣的に絶縁してゐるのを確める事が出来る。即ち兩面間には大體に於て電流が通じてゐないのである。併し乍ら研磨が未だ diffuse な環像を與へる迄には進んでゐない場合、即ち廻折像には尙金屬格子の環像が不鮮明な殘存してゐる様な場合には、其兩面間に電流は普通通り傳導される。其故に研磨面は完全なる研磨の状態に於ては、電氣絶縁體の如くに作用するのである。

### III. 非金屬單結晶面の研磨

方鉛礦 (PbS), 黃鐵礦 (FeS<sub>2</sub>), 岩鹽, 方解石 (CaCO<sub>3</sub>), 螢石 (CaF<sub>2</sub>), 石墨等の如き、非金屬の單結晶劈開面に就ても、又同様其研磨の實驗が試みられてゐる。

凡て此等の硬く脆弱なる結晶面(此等は電氣導體ではない)の場合には研磨に依り、單結晶より微細結晶片が提取られ、分割され、此が極微の粉狀薄層となり結晶面を被覆するかの如く考へられる。即ち生成結晶粉の微粒子の大きさに從て、夫々色々の種類の干涉像となつて表はれて来るものであつて、之には本質的の構造變化を確められない様である。

例へば方鉛礦を emery No. 0000 上、一定の方向に兩程 200 回の摩擦を行たものは、數多の可なり鋭き環像を有する代表的粉末圖を (Fig. X.) 示す事が出来る。更に之を前の方向に直角に尙兩程 200 回の摩擦を追加すれば、其環像は更に diffuse となり、之を柔皮上に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用ひ研磨の程度を高むれば、環像は非常に朦朧となり、Fig. XI. に示さるる如きものになる。併し乍ら、研磨が更に之より進められるならば、其環像は反て再び鋭くなり、研磨の繼續と共に又 diffuse となり、此兩者の變化は交替に繰返し反覆される事を觀察する事が出来る。即ち方鉛礦は非常に柔かく、研磨に依り、其微結晶は或程度迄は微細に分割され得るけれ共、此効果は限りなく發展せしめる事が出来ず、研磨の進行と共に其粉末層は、反て拭ひ除かれる結果となり、下層の粗雜基礎面が後に殘されるに至るのである。此事實は試料の (100) 及 (110) 面に就ても、同様に確められる處である。

石墨、黃鐵礦等の如きものは、其單結晶試料面より、研磨に當りて、比較的大きい微結晶が



Fig. X.

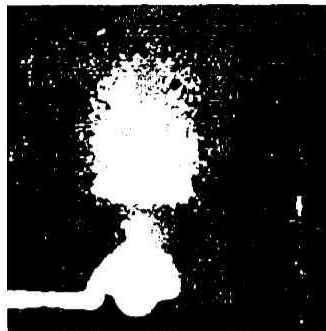


Fig. XI.

跳出するのであつて、其一部は cross-grating 干涉を、又他の一部は點像を混在せる Debye-Scherrer-環として表れるのである。

此に反し、 $\text{NaCl}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等の如きは、可なり均等様な粉末圖を與へる事となるのであるが、茲に著しい事實として同時に纖維構造が認められて来る。其強度は研磨の程度と共に顯著に成るもので、屢々其干涉環は個々の圓弧に迄、分解されて行く事が出来るのである。

之を要するに現在迄の研究に依れば、此處に得られる diffuse な環像は、之を以て過冷液體層の明瞭なる證明を與へるものと見る事は不可能にして、常に其極微粒子に起因するものと考へられる様である。(昭和十年五月)

### 文 献

- 1) Beilby, G. T., *Aggregation and Flow of Solids*, Macmillan, London (1921).
- 2) French, R. C., *Nature*, **129**, 169 (1932).
- 3) French, R. C., *Proc. Roy. Soc. (A)* **140**, 637 (1933).
- 4) Scherrer, P., *Nachr. Ges. Wiss. Gött.*, 190(1918).
- 5) Ehrenfest, P., *Amsterdam Akad.*, **23**, 1132 (1915).
- 6) Wierl, R., *Ann. d. Phys.*, **8**, 521 (1931).
- 7) Raether, H., *Z. f. Phys.*, **86**, 82 (1933).
- 8) Darbyshire, J. A. and Dixit, K. R., *Phil. Mag.*, (7) **16**, 901 (1933).
- 9) Thomson, G. P. and Fraser, *Proc. Roy. Soc.*, (A) **128**, 641 (1930).
- 10) Thomson, G. P., *Proc. Roy. Soc.*, (A) **128**, 750 (1930).
- 11) Kirchner, F., *Nature*, **129**, 545 (1932).
- 12) Kirchner, F., *Ergebn. d. exakt. Naturw.*, **11**, (1932); *Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen*.
- 13) Prins, J. A., *Z. f. Phys.*, **56**, 617 (1929).
- 14) Ewald, P. P., *Geiger-Scheel's Handb. d. Phys.*, **23**, (2) 421.
- 15) Keesom, W. H. and de Smedt, J., *Proc. Amsterdam*, **25**, 118 (1922).
- 16) Bridgman, T. W., *Physics of High Pressure* (London, 1931).
- 17) Prins, J. A., *Nature*, **131**, 760 (1933).
- 18) Boas, W. und Schmid, E., *Naturw.*, **20**, 416(1932).
- 19) Finch, G. I., Quarrell, A. G. and Roebeck, J. S., *Proc. Roy. Soc. (A)* **145**, 676 (1934).
- 20) Rupp, E., *Koll.-Zeits.*, **69**, 374 (1934).